

PARTIAL ENGLISH TRANSLATION OF REFERENCE (3)

Application Number: 046448/1969
Application Date: June 13, 1969

Convention Priority(ies):

Opening Number:
Opening Date:

Publication Number: 009468/1973
Publication Date: March 24, 1973

Applicant(s): E. I. du Pont de Nemours and Company

Inventor(s): Mortimer Alexander Yukar

International Classification: C08d 7/00
C08d 5/00
C08j 1/14

Title of Invention: "A method for modifying
polychloroprene"

Number of Claim(s): 1

① Int. Cl.

C 08 d 7/00
C 08 d 5/00
C 08 j 1/14

② 日本分類

25(1) B 221
26(3) A 5
25(5) H 41

③ 日本国特許庁

④ 特許出願公告

昭48-9468

特 許 公 報

④ 公告 昭和48年(1973)3月24日

発明の数 1

(全4頁)

1

2

⑤ ポリクロロブレンラテックスの改質法

⑥ 特 願 昭44-46448

⑦ 出 願 昭44(1969)6月13日

⑧ 発 明 者 モーチマー・アレキサンダー・ユ 5
ーカー

アメリカ合衆国ペンシルベニア州
19458 ベンリン・ボックス
292

⑨ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモ 10
アス・アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州ウイ
ルミントン98 マーケット・スト
リート1007

⑩ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名 15

発明の詳細な説明

本発明はポリクロロブレンラテックスの改質方法に関する。

ポリクロロブレンのラテックスはよく知られており、例えば、ジョン・C・カール(John C. Carl)著「ネオブレン・ラテックス」、版權1962年E. I. デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニーに記載されている。ネオブレンはポリクロロブレンを基体とするすべての種類のエラストマーに対する商品名である。このカールの著書には、一般目的用のネオブレンラテックスは、製造されたときの状態として12以上のpHを有すること、およびこの比較的高いpHにより表わされるアルカリはネオブレン重合体から放出された微量の塩酸により徐々に中和され、その結果pHが低下することが記載されている。カールによれば、酸-アルカリ反応の結果、ラテックス中の塩の量が徐々に増加し、そしてこのことが時間の経過と共に安定度が徐々に低下する理由の一つとなつている。空気、攪拌および熱はすべてpHの低下を促進する傾向を示す。

クルト・L・セリグマン、インダストリアル・アンド・エンジニアリング・ケミストリー、49巻1709頁1957年、(Kurt L. Seligman, Industrial and Engineering Chemistry, 49, 1709, 1957)は50℃におけるラテックスの熟成時間に対する、加硫重合体の引張り強さおよび破断伸びの変化を検討した。このデータおよび他のデータに基づき、従来ネオブレンラテックスはその使用時までできれば50℃より十分低い温度にて貯蔵しなければならないとされていた。

本発明に従えば、新らしく製造された11より高いpHを有するポリクロロブレンラテックスを、pHが9.5乃至10の範囲に低下するまで60乃至90℃の範囲の温度で加熱すること、好ましくは約50%固体分を含むラテックスを用いそして上記加熱熟成によりラテックスをクリーム状にして約60%固体分のものにすることにより、貯蔵安定性が良く且つその性質も例えばポリイソシアネート変性ポリクロロブレンフォームの製造に特に良好に適合するように改質されたラテックスが得られることが見出された。

本発明に用いられる出発物質は広義には、新らしく製造され且つ11以上のpHを有するものであれば、この分野において既によく知られている種々の型のポリクロロブレンラテックス(以下において時としてネオブレンラテックスと呼ばれる)の如何なるものであることも出来る。「新らしく製造された」という語はラテックスが貯蔵老化を特徴づけるpHの低下をまだ示し始めていないことを意味する。ラテックスは、必要ならば冷凍により、20℃程度の比較的低温に保つならば、更に長く「新鮮な」状態を保つことが理解されるであろう。このラテックスはこの分野においてすでに公知の方法により製造することが出来、そのいくつかの方法は例えばモーリス・モルトン(Maurice Morton)編「イントロダクション・

3

「ラバー・テクノロジー」("Introduction to Rubber Technology"), 版権 1959 年
ラインホルド・パブリッシング・コーポレーション (Reinhold Publishing Corporation)、
335 頁以下に示されている。この著書はまた出
発物質として適当な種々の型のネオプレンラテ
ックスを述べている。

ラテックス中の固体分の濃度は、本発明の方法
の実施の難易に関して重要ではない。望ましくは、
その濃度は比較的高く、一般に 50% 程度である。
固体分 % はしばしば上記のカールの著書に記載さ
れているクリーム化法によりなお更に、約 60%
まで高められる。クリーム化法を用いる場合、最
初にラテックスを加熱熟成させ、そのあとクリ
ーム化するのが有利であり、その理由はこのよう
にすることにより加熱中の凝固物の生成を事実上避
け得るからである。

加熱温度は 60 乃至 90℃ の範囲内の如何なる
温度でもよい。更に高い温度では熟成の制御が困
難でラテックスが凝固する危険がある。またより
低い温度では、所要の熟成を達成するのに必要な
時間が過度に長くなるであろう。好ましい温度範
囲は約 70 乃至 80℃ である。

pH の低下は所望の熱熟成ラテックスの生成に
対し臨界的である。pH が約 10 以下に低下しな
い場合、ラテックスは所望の型のフォーム、特に
ポリイソシアネートで変性されたフォームを与
えず、そして約 9.5 よりも低下する場合には、ラ
テックスがその意図する用途に先立つてゲル化する
危険がある。本発明のラテックスは通常の貯蔵お
よび取扱いに対して十分な安定度を有し、且つそ
れと同時にその密度の割りに荷重支持能力の高い
エラストマー・フォームを生成する性質を有する
ことを特徴とする。このような予期されざる有用
性を示すに到らしめるラテックスの化学的および
物理的性質は、通常の化学的および物理的分析か
らは明らかでなく、むしろ該ラテックスはその製
造方法によつてのみ完全に特徴づけられ得るも
のである。

加熱熟成ラテックスをエラストマー・フォーム
に転化させる方法は、フォームを製造するゴム工
業において従来慣用されている方法である。この
分野に関する優れた総説は上記のモルトンの著書
の第 18 章に見られる。ネオプレンラテックス

4

フォームの製造に関する特別の考察がカールの著書
の 89 頁以下に述べられている。

本発明の加熱熟成ラテックスは、先きに明らか
にした如くポリイソシアネートにより変性される
場合に特に優れたフォームを与える。ポリイソ
シアネートは 2・4-および 2・6-トルエンジイ
ソシアネート、4・4'-メチレンビス(フェニ
ルイソシアネート)、メタフェニレンジイソシア
ネート、4・4'-メチレンビス(シクロヘキシ
ルイソシアネート)、デカメチレンジイソシアネ
ートおよびトルエンジアミン、フェニレンジアミ
ン、4・4'-メチレンビス(シクロヘキシルア
ミン)、4・4'-メチレンビス(フェニルアミ
ン)、もしくはホルムアルデヒド 1 モルとアニリ
ン約 1.1 乃至 10 モルとを結合させることにより
生成されるメチレン架橋ポリフェニルポリアミン
をホスゲン化して得られる未蒸留ポリイソシアネ
ート、から成る群から選択することが出来る。勿
論、特定のラテックスに対してこれらのイソシア
ネートの 1 種以上を用いることが出来る。

ラテックス中のポリクロロブレン固体分 100
部当り、有機ポリイソシアネート約 10 乃至 100
重量部を用いることが出来る。フォームを生成す
る泡立て段階中にポリイソシアネートを添加する
のが有利である。

本発明は下記の例示のための実施例を参照する
ことにより更によく理解されるであろう。それら
の実施例中「ネオプレンラテックス A 型」
("neoprene latex type A") はクリーム化段
階までは米国特許第 2405724 号の実施例 1
の方法に従つて製造され、但しジエタノールアミ
ンは該実施例の 0.5 部の代りに 2.0 部を用いた。
ラテックスは 48~50% 固体分を含みそして新
鮮な場合約 12.3 の pH を有した。

「ネオプレンラテックス B 型」("neoprene
latex type B") は米国特許第 2405724
号の実施例 1 の方法に従うネオプレンラテックス
A 型をクリーム化して得られる生成物である。そ
れは 59~60% 固体分を含みそして 12.3 の初
期 pH および 350 cps のブルックフィールド
(Brookfield) 粘度を有した。

実施例 1

新らしく製造されたネオプレンラテックス B 型
を入れたガラス製ジャーを 70℃ の循環空気炉中

5

に72時間入れ、その間にそのpHは約9.5に低下した。このラテックスをイソシアネート変性ラテックスフォームの製造の試験にかけた。

次の成分を配合してネオブレンラテックスフォームの三種試料をつくつた。

下記のネオブレンラテックス	100
ベトロラタム	3
酸化亜鉛	7.5
フェニルペーターナフチルアミン	2
トリアルキルチオ尿素(「サイエートB」("ThiataB"))	2
ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム	1

それらのネオブレンラテックス試料は次の点で異なっている。

試料番号	pH
1. 新鮮なラテックス(比較例)	11.3
2. 酢酸で酸性にしたラテックス(比較例)	9.7
3. 加熱熟成ラテックス	9.5

各試料に対してフォーム安定剤0.1部および珪弗化カリウム2部を与えるのに十分なゲル化用系を調製した。フォーム安定剤はC-セチルーベタイン50部、アルキル硫酸ナトリウム界面活性剤40部、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム塩10部および水567部を含む。上記の配合ラテックスを針金のむちを用いるホバート・ミキサー(Hobart mixer)により2~3分間泡立てし、そして4・4'-ジイソシアネートジフェニルメタン約50重量%を含むポリアリーールイソシアネート20部(米国特許第2683730号に記載された如く調製)を混入した。1分後上記のゲル化用系を加えそして約1分間混合した。泡を型に注入しそしてゲル化が起る前に平らにした。ゲル化後、フォームを型から出しそして硬化および121℃(250°F)での乾燥に先立つて室温で熟成させた。フォームは洗浄されなかつた。

加熱熟成ラテックスから製造されたフォームが優れていることは下記の物理的性質から明らかである。

6

試料番号	密度 g/cm ³ (ポンド/立方フィート)	圧縮/たわみ kg/cm ² (psi)	
		25%	50%
5 1	0.086 (5.34)	0.036 (0.51)	0.079 (1.12)
2	0.082 (5.11)	0.070 (1.0)	0.134 (1.9)
3 10	0.078 (4.9)	0.098 (1.4)	0.176 (2.5)

実施例 2

熱水が循環するジャケットを取りつけたタンク中にネオブレンラテックスB型80ガロンを攪拌した。内部温度は75±5℃に13時間保たれ、その間にpHは12.3の初期値から9.9まで低下した。ラテックスフォームの製造に対しては、加熱熟成ラテックスは実施例1の試料3のラテックスと同等であることが見出された。

然しながら、実施例2の熟成方法は工業的製造方法としては不利であると考えられ、その理由はB型ネオブレンラテックスが極めて粘稠でありそしてポンプで送ることが困難であつたからである。また、この高固体分ラテックスの加熱熟成においては、著しい凝固物が攪拌機および装置の他の不連続部分に生成し、その結果材料が損失し且つ装置の洗浄に経費を要する。

実施例 3

ネオブレンラテックスA型75ガロンを実施例2のごとき、ジャケット付きタンク中で攪拌しながら75±5℃に保つた。30時間後pHは12.3の初期値から9.9まで低下した。ラテックスの粘度による問題はなく、そして生成した凝固物は極めて僅かであつた。次に加熱熟成A型ラテックスを米国特許第2405724号の実施例1の方法によりクリーム化した。48時間後生成物の固体分含量は59.0%でありそして上記の実施例1の試料3と同様に調製された試験ラテックスフォームは完全に良好なものであつた。

実施例中炉および熱水ジャケットはラテックスを熟成させるための熱源として用いられたことが理解されるであろう。これらの熱源は勿論慣用のものである。熱感受性物質を加熱するための如何なる装置をも用いることができるが、局部的過熱

を避けるように注意がはられる。水蒸気の凝結により起る希釈が許される場合には、水蒸気を直接バッチに吹き込むことが出来る。

本発明の主な実施態様は次の通りである。

- (1) 新たに製造した pH が 11 より大きいポリクロブレンラテックスを、その pH が 9.5 乃至 10 に低下するまで 60 乃至 90 °C の範囲内の温度において加熱することを特徴とするポリクロブレンラテックスの改質方法。
- (2) 該加熱を約 50 % の固体分を含有するラテックス

について行い、該加熱後のラテックスが約 60 % の固体分のクリーム状となる上記(1)の方法。

⑦特許請求の範囲

- 1 新たに製造した pH が 11 より大きいポリクロブレンラテックスを、その pH が 9.5 乃至 10 に低下するまで 60 乃至 90 °C の範囲内の温度において加熱することを特徴とするポリクロブレンラテックスの改質方法。